

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-78

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月6日

C 07 D 307/60  
B 01 J 27/198  
27/228

6640-4C  
Z-7059-4G  
Z-7059-4G

審査請求 有 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 無水マレイン酸の製造方法

⑯ 特 願 昭61-40260

⑰ 出 願 昭61(1986)2月27日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)3月26日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-59627

㉑ 発 明 者 高 橋 洋 次 郎 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉒ 発 明 者 豊 田 准 一 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉓ 発 明 者 榊 原 敏 正 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉔ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉕ 代 理 人 山 口 剛 男  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無水マレイン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ベンゼンを多管式熱交換器型反応器で空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、該反応器の触媒充填層が、ガス入口側から全触媒層高の30～70%の高さの部分の触媒が、

A: 五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )とその1モルに対して三酸化モリブデン( $MoO_3$ ) 0.3～1.0モル、酸化ナトリウム( $Na_2O$ ) 0.03～0.2モル、五酸化リン( $P_2O_5$ ) 0.01～0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001～0.5モルとよりなる活性物質または

B: 五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )とその1モルに対して三酸化モリブデン( $MoO_3$ ) 0.3～1.0モル、酸化ナトリウム( $Na_2O$ ) 0.03

0.2モルおよび五酸化リン( $P_2O_5$ ) 0～0.01モルとよりなる活性物質を、シリコンカーバイド( $SiC$ )含有量50重量%以上および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられたものからなり、続く残りの70～30%の高さ部分の触媒が、

C: 上記活性物質組成Aに対し $P_2O_5$ を0.05を超え0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質(C-1)、上記活性物質組成Aに対し $P_2O_5$ を0.01～0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001～0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質(C-2)および

D: 上記活性物質組成Bに対し $P_2O_5$ を0.01を超え0.2以下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかをシリコンカーバイド( $SiC$ )含有量50重量%以上および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )含有量10重量

%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられてなるものであることを特徴とする無水マレイン酸の製造方法。

(2) 担体がシリコンカーバイド含有量80重量%以上および酸化アルミニウム含有量3重量%以下の多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 担体がシリコンカーバイド含有量98重量%以上の自焼結型多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) 担体の形状が球、リング、円柱、鞍型、円錐状または塊状であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(5) ベンゼンを多管式熱交換器型反応器で空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、該反応器の触媒充填層が、ガス入口側から全触媒層高の30~70%の高さの部分の触媒が、

A:五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )とその1モルに対して三酸化モリブデン( $MoO_3$ ) 0.3

0.05を超え0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質(C-1)、上記活性物質組成Aに対し $P_2O_5$ を0.01~0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質(C-2)および

D:上記活性物質組成Bに対し $P_2O_5$ を0.01を超え0.2以下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかを、該活性物質に対して1~20重量%の量の、平均直径が5ミクロン以下であり、かつアスペクト比が10~500であるウイスキーとともに、シリコンカーバイド(SiC)含有量50重量%以上および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられてなるものであることを特徴とする無水マレイン酸の製造方法。

(6) 担体がシリコンカーバイド含有量80重量%以上および酸化アルミニウム含有量3重量%

~1.0モル、酸化ナトリウム( $Na_2O$ ) 0.03~0.2モル、五酸化リン( $P_2O_5$ ) 0.01~0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルとよりなる活性物質または

B:五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )とその1モルに対して三酸化モリブデン( $MoO_3$ ) 0.3~1.0モル、酸化ナトリウム( $Na_2O$ ) 0.03~0.2モルおよび五酸化リン( $P_2O_5$ ) 0~0.01モルとよりなる活性物質を、該活性物質に対して1~20重量%の量の、平均直径が5ミクロン以下であり、かつアスペクト比が10~500であるウイスキーとともに、シリコンカーバイド(SiC)含有量50重量%以上および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられたものからなり、続く残りの70~30%の高さ部分の触媒が、

C:上記活性物質組成Aに対し $P_2O_5$ を

以下の多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

(7) 担体がシリコンカーバイド含有量98重量%以上の自焼結型多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

(8) 担体の形状が球、リング、円柱、鞍型、円錐状または塊状であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〈産業上の利用分野〉

本発明はベンゼンを固定床プロセスで空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造するに際して、より高められたベンゼン負荷条件下で安定に且つ高収率で無水マレイン酸の得られる方法およびそのための触媒を提供するものである。

#### 〈従来の技術〉

ベンゼンの接触気相酸化による無水マレイン酸の製造を工業的に有利に実施するために、触媒に対して高い選択性と長期耐久性とが最大要件とし

て課せられてきたが、最近ではプロセスの省エネルギー化と生産効率向上の要求からより大量のベンゼンをより少量の空気中で酸化可能な性能を有すること、すなわち、供給ガス中のベンゼン濃度を高めて操業しても選択性および耐久性のすぐれていることが第3の要件として要求されるようになった。

このような第3の要件要求に対してこれまで提案されている触媒は必ずしも十分に応えきれていない。例えば特公昭55-5379号および同56-1933号各公報では無水マレイン酸が95~100重量%の好収率で得られる旨の記載があるが、それらの実施例によればそのような高い収率は供給ガス中のベンゼンの濃度が40g-ベンゼン/ $\text{NM}^3$ -空気(以下40g/ $\text{NM}^3$ と略記)という比較的低い条件で達成されているにすぎず、本発明者らの追試結果においてもベンゼン濃度を50g/ $\text{NM}^3$ 程度に高めた酸化条件下では触媒層の熱点(hot spot)の温度は500℃を超え85~90重量%の収率で無水マレイン酸が

得られたのに止まった。また50g/ $\text{NM}^3$ 以上の高いベンゼン濃度での反応では触媒層の熱点付近で制御不可能な異常過度酸化が生じ触媒が半融して失活した。一方、ベンゼンの負荷量の増加とともに長期連続使用において触媒活性物質の担体表面からのハク落が大きくなり、この点においてもこれ等の触媒を高濃度プロセスに採用することは不可能である。

〈発明が解決しようとする問題点〉

従って、本発明の目的はベンゼンの空気または分子状酸素含有ガスによる接触気相酸化で無水マレイン酸を製造する固定床プロセスにおいて、高いベンゼン/空気または分子状酸素含有ガス比で操業し、

1) 単位生産量あたりの空気または分子状酸素含有ガスの送風量を減じ送風に要するエネルギーを低減すること、

2) 単位生産量あたりの送風量を減じることにより酸化反応器からのガス持取り熱量を減じその反応器での回収熱量を増加せしめ利用度の高い高

圧蒸気回収量を増加させること、

3) 生成ガス中の無水マレイン酸濃度を高めることにより無水マレイン酸捕集器でその液体捕集率を高め後部スクラッパでのマレイン酸としての捕集量を減じマレイン酸から無水マレイン酸への無水化エネルギーを低減することおよびスクラッパ排水量を低減すること、

4) 生産効率を高め単位生産量あたりの酸化反応器および付帯設備の大きさを縮小すること等の省エネルギーおよび生産性の向上面でのメリットを生み出すような高いベンゼン負荷性の有する触媒を提供し、あわせてその使用方法を確立することである。

〈発明の構成および作用〉

本発明者らは五酸化バナジウム $\text{V}_2\text{O}_5$ 、三酸化モリブデン $\text{MoO}_3$ および酸化ナトリウム $\text{Na}_2\text{O}$ を主成分とする組成に特定の助触媒を添加せしめて得た活性物質をシリコンカーバイド $\text{SiC}$ を主体とする多孔性無機不活性担体に担持せしめた触媒において、とくにその活性物質中に

適当量の無機ウイスキーを混在させることにより触媒活性物質の担体表面からの機械的および触媒層で熱負荷を受けてのハク落が著しく改善されることを見出し、また、触媒層の供給ガス入口側部分にはカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を助触媒として添加することにより活性を制御した触媒を、または五酸化リン $\text{P}_2\text{O}_5$ の添加量を減少せしめることにより活性を制御した触媒(以下、前段触媒という)を充填し、触媒層のガス出口側部分には前段触媒にくらべてカリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の成分の添加量を減じたりまたは添加しないことにより活性を高めた触媒を、または前段触媒に較べて五酸化リン $\text{P}_2\text{O}_5$ の添加量を増加せしめることにより活性を高めた触媒(以下、後段触媒という)を配置した積層触媒を使用することにより、ベンゼンの単位触媒量あたりへの負荷性の大巾な増加およ

び触媒の耐久性のすぐれて改善されることを見出し本発明触媒を完成せしめた。

本発明触媒の活性物質は、基本的には五酸化バナジウム  $V_2O_5$  を主成分とし、さらにこの1モルに対して、三酸化モリブデン  $MoO_3$  0.3～1.0モル、酸化ナトリウム  $Na_2O$  0.03～0.2モル、五酸化リン  $P_2O_5$  0～0.4モルおよびカリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分を酸化物として0～0.5モルの範囲含有せしめてその組成をそれぞれ前段および後段触媒に応じて前述の如く、五酸化リン、カリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび／またはルビジウムの組成割合を適宜変更せしめたものである。

担体としては、シリコンカーバイド  $SiC$  含有量が50重量%以上、好ましくは80重量%以上であり、かつ酸化アルミニウム含有量が10重量%以下、好ましくは3重量%以下であるものであ

めた担体表面に噴霧せしめ担持せしめる方法とか、触媒液またはスラリー液中に担体を含浸せしめ濃縮付着せしめる方法とかである。この際、触媒液またはスラリー中に完成触媒活性物質に対してウイスキーが1～20重量%、好ましくは3～10重量%含有するべく相応量の上記ウイスキーが分散される。活性物質は見掛容積100ccの担体に対して3～40g、好ましくは5～25gの割合で担持される。

反応は触媒を内径15～40mm、とくに20～30mmの管に充填して行なわれるが、全触媒層高のガス流れ方向の最初の30～70%の部分に前段触媒を、後部70～30%の部分に後段触媒を積層に配置して行なわれる。

前段触媒としては(A)五酸化バナジウム  $V_2O_5$  とその1モルに対して、三酸化モリブデン  $MoO_3$  0.3～1.0モル、酸化ナトリウム  $Na_2O$  0.03～0.2モル、五酸化リン  $P_2O_5$  0.01～0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれ

て、見掛気孔率10～70%、とくに15～40%、比表面積  $1\text{ ml/g}$  以下の高熱伝導性多孔性無機化合物が使用される。担体の形状はとくに限定されないが大きさが3～15mm程度の球、リング、サドル、円柱、円錐等から適宜選択して用いられる。

触媒活性物質を良好に担体上に担持せしめるために用いられるウイスキーとしては、金属ウイスキーに限らず耐火物ウイスキーも好適に使用される。例えば、タングステン、鉄、ニッケル等の金属ウイスキーやシリコンカーバイド、窒素珪素、酸化アルミニウム、チタンカーバイド、リン酸カルシウム等の耐火物ウイスキーである。大きさとしては、平均直径が5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下、長さ1,000ミクロン以下、好ましくは500ミクロン以下そのアスペクト比が10～500、とくに20～300の範囲のものである。

活性物質の担体への担持は従来公知の方法で行なわれる。すなわち、活性成分の含む触媒液またはスラリー液を予め150～250℃に加熱せし

た少なくとも1成分が酸化物として0.0001～0.5モルとよりなる活性物質または(B)五酸化バナジウム  $V_2O_5$  とその1モルに対して三酸化モリブデン  $MoO_3$  0.3～1.0モル、酸化ナトリウム  $Na_2O$  0.03～0.2モルおよび五酸化リン  $P_2O_5$  0～0.01モルとよりなる活性物質を、上記多孔性担体上に担持せしてなるものであり、とくに活性物質に対してウイスキーを1～20重量%含有せしめ担持せしめた触媒が好適に用いられる。

後段触媒としては、

(C)上記活性物質組成Aに対し  $P_2O_5$  を0.05を超え0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質(C-1)および上記活性物質組成Aに対し  $P_2O_5$  を0.01～0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001～0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質(C-2)および(D)上記活性物質組成Bに対し  $P_2O_5$  を0.01を超え0.2以

下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかを上記多孔性担体に担持せしめるものであり、とくに活性物質に対してウイスキーを1~20重量%含有せしめ担持せしめた触媒が好適に用いられる。

前・後段触媒ともに350~600℃、とくに400~500℃の温度において空気流通下または不活性ガス流通下2~10時間焼成して完成触媒とされる。

このようにして調製された触媒は、たとえば溶融塩浴に浸された反応管に、先ず後段触媒を全触媒層高の30~70%の高さに充填され、次いでその上に前段触媒を全触媒層高の70~30%の高さに充填され、溶融塩浴温度330~400℃の条件下で空気または分子状酸素含有ガスにベンゼンを20~100g/NM<sup>3</sup>、とくに50~80g/NM<sup>3</sup>の割合で混合せしめ、且つ100~150℃に予熱せられた原料ガスを管の上部より空間速度1500~6000Hr<sup>-1</sup>、とくに2000~4000Hr<sup>-1</sup>の速さで導通し反応が

行なわれる。

このような高負荷条件下で無水マレイン酸は95~100重量%の収率(対100%純度ベンゼン)で長期に安定して得られ、またベンゼン高負荷による活性物質の担体からのハク落の度合も長期運転において反応温度の変化の割合が小さいことおよび経時的な触媒層の圧力上昇がほとんど認められないことから大きく改善されることが知られた。

以下、実施例を以って本発明触媒について、さらに具体的に説明する。

#### 実施例1

水1500cc中に磷酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム123.6g、炭酸ナトリウム6.36g、リン酸二水素ナトリウム4.6gおよび硫酸セシウム72.4gを加え加熱溶解させ触媒液とした。さらに直径0.5ミクロン、平均長さ180ミクロンの窒化珪素ウイスキー21gを添加し、乳化機により30分間攪拌して均一

分散させた。

シリコンカーバイド(SiC)92重量%、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)2重量%およびシリカ(SiO<sub>2</sub>)6重量%よりなり外径7mm、内径3.5mmおよび長さ7mmの見掛け孔率30%、比表面積0.04ml/gの多孔性リング担体、1800ccを外部加熱装置付の回転ドラムに入れ200~250℃の温度に保ちつつ上記触媒スラリーを噴霧させ、担体100ccにつき15gの活性物質を担持せしめ空气中400℃にて5時間焼成して触媒-Aを得た。このようにして得られた活性物質の組成比はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Cs<sub>2</sub>O=1:0.7:0.06:0.02:0.2モル比であり、ウイスキー含有率は活性物質に対し6重量%であった。

リン酸二水素アンモニウムの添加量を80.5gとした以外は触媒-Aと全く同様にして活性物質の組成比がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Cs<sub>2</sub>O=1:0.7:0.06:0.35:0.2モル比である触媒-Bが調製された

(ウイスキー含量6重量%)。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に触媒-Bを1.5メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Aを1メートルの高さに積層して充填し、温度を355℃に保った。ベンゼン濃度65g/NM<sup>3</sup>のベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度3000Hr<sup>-1</sup>(STP)で導通したところ、100%純度ベンゼンに対し98.5重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例2

水1200cc中に12規定塩酸300ccを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム160g、モリブデン酸アンモニウム96.6g、炭酸ナトリウム8.7gおよびリン酸二水素アンモニウム6.78gを溶解させ、さらに直径0.2ミクロン、長さ20ミクロンのシリコンカーバイドウイスキー10.5gを添加し30分間十分攪拌して触媒スラリー液とした。

88重量%のSiC、4重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>お

よび8重量%の $\text{SiO}_2$ よりなる平均直径の6mm見掛気孔率35%、比表面積 $0.03 \text{ ml/g}$ の多孔性球状担体2000ccを上記触媒スラリーに浸漬し、外部より加熱蒸縮し活性物質を担持せしめた。担持率は $8 \text{ g/100cc}$ 担体であった。これを $430^\circ\text{C}$ にて空気流通下6時間焼成して触媒-Cを得た。このようにして調製された触媒の活性物質の組成比は $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.8 : 0.12 : 0.005$ モル比であり、ウイスキー含量は5重量%であった。

一方、リン酸二水素アンモニウムの添加量を23.4gとした以外は触媒-Cと全く同様にして触媒-Dを調製した。触媒活性物質の組成比は $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.8 : 0.12 : 0.15$ モル比であった(ウイスキー含量5重量%)。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に先ず触媒-Dを1.5メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Cを0.8メートルの高さに積層して充填し、 $350^\circ\text{C}$ の温度

触媒-Eを得た。なお、活性物質の組成比は、 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} = 1 : 0.4 : 0.08 : 0.04 : 0.1 : 0.15$ モル比であり、活性物質中のウイスキー含量は7重量%であった。

一方、硝酸カリウムおよび硝酸ルビジウムは全く添加しないでリン酸二水素アンモニウムの添加量を41.4gと変更した以外は触媒-Eと全く同様にして触媒組成比が $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.4 : 0.08 : 0.18$ モル比、ウイスキー含量が7重量%の触媒-Fが調製された。

溶融塩浴に浸された内径20mm、長さ3.5メートルの管に先ず触媒-Fを1メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Eを1.8メートルの高さに充填し、 $365^\circ\text{C}$ の温度に保った。ベンゼン濃度 $70 \text{ g/NM}^3$ で $120^\circ\text{C}$ に予熱されたベンゼン-分子状酸素含有ガス(酸素12%、水蒸気10%、窒素78%)混合ガスを反応管上部より空間速度 $2800 \text{ Hr}^{-1}$ (STP)で導通

に保った。ベンゼン濃度 $60 \text{ g/NM}^3$ で $120^\circ\text{C}$ に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度 $3500 \text{ Hr}^{-1}$ (STP)で導通したところ100%純度ベンゼンに対し96.5重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例3

水1500cc中に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム70.6g、炭酸ナトリウム8.48g、リン酸二水素アンモニウム9.2g、硝酸カリウム20.2gおよび硝酸ルビジウム44.3gを溶解させたのち直径0.3ミクロン、長さ80ミクロンのタングステンウイスキー-20gを加え攪拌機で分散させて触媒スラリー液を得た。

90重量%の $\text{SiC}$ 、3重量%の $\text{MgO}$ および7重量%の $\text{SiO}_2$ よりなる見掛気孔率28%、比表面積 $0.05 \text{ ml/g}$ 、直径5mmおよび長さ5mmのペレット状多孔性担体を実施例1と同様な方法で活性物質を $12 \text{ g/100cc}$ 担体の担持率で担持させ、 $450^\circ\text{C}$ で空気流通下4時間焼成して

したところ、100%純度ベンゼンに対して97重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例4

1500ccの水に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム106g、炭酸ナトリウム3.18gおよびリン酸二水素アンモニウム0.23gを溶解し、直径0.4ミクロン、長さ15ミクロンのシリコンカーバイドウイスキー-11gを添加し攪拌して触媒スラリー液とした。この触媒スラリー液を用い、見掛気孔率25%、比表面積 $0.03 \text{ ml/g}$ 、純度98.5%の $\text{SiC}$ 自焼結担体(直径5.5mm、球状)に実施例1と同様な方法で活性物質を担持せしめ、 $420^\circ\text{C}$ の温度にて空気流通下6時間焼成して触媒-Gを得た。活性物質の担持率は $10 \text{ g/100cc}$ 担体であり、組成比は $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0.6 : 0.03 : 0.001$ モル比であった。また、 $\text{SiC}$ ウイスキー含有率は活性物質に対して4重量%であった。

一方、硝酸ナトリウム53.3gを添加し、またリン酸二水素アンモニウムの添加量を57.5gとした以外は触媒-Gと全く同様にして活性物質の組成比が $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Tl_2O = 1 : 0.6 : 0.03 : 0.25 : 0.1$ モル比、ウイスキー含有率が4重量%の触媒-Hが調製された。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に先ず触媒-Hを1.4メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Gを1.4メートルの高さに積層充填し温度を355℃に保った。ベンゼン濃度60g/NM<sup>3</sup>で120℃に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度3000Hr<sup>-1</sup>(STP)で通じたところ100%純度ベンゼンに対し99重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例5

1500ccの水に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム141g、硝酸ナトリウム

8.5g、リン酸二水素アンモニウム4.6g、硝酸カリウム20.2gおよび硝酸セシウム39gを溶解させたのち直径0.3ミクロン、長さ50ミクロンのシリコンカーバイドウイスキー11gを添加し攪拌して触媒スラリー液をとした。この触媒スラリー液を用い、実施例1と同じ担体に同様な方法で活性物質を担持せしめ、空气中450℃にて8時間焼成して触媒Iを得た。このようにして得られた活性物質の組成比は $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O : K_2O = 1 : 0.8 : 0.05 : 0.02 : 0.1 : 0.1$ モル比でありウイスキー含有率は活性物質に対して4重量%であった。

リン酸二水素アンモニウムの添加量を23gとし、硝酸カリウムの代わりに硝酸バリウムを26.1gとした以外は触媒Iと全く同様にして活性物質の組成比が $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O : BaO = 1 : 0.8 : 0.05 : 0.10 : 0.1 : 0.1$ モル比である触媒-Jが得られた。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に触媒Jを1.25メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Iを1.25メートルの高さに充填し温度を355℃に保った。ベンゼン濃度65g/NM<sup>3</sup>のベンゼン-空気混合ガスを空間速度3000Hr<sup>-1</sup>(STP)で導通したところ100%純度ベンゼンに対し99.5重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 比較例1

水1500cc中に硫酸272gを溶解してメタバナジン酸アンモニウム230g、モリブデン酸アンモニウム69.4g、リン酸三ナトリウム11.2gおよび硝酸ナトリウム6.7gを順次溶解させて触媒液とした。

担体として見掛け孔率38%、比表面積0.05ml/gでSiC純度が98.7重量%である直径7~8mmのSiCの自焼結型球状品を1800cc用い、実施例1と同様な方法で活性物質を担持せしめた。えられた担持体は空気流通下で8時間焼成して触媒-Kとされた。活性物質の担持率は

8g/100cc担体であり、その組成比は $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 = 1 : 0.40 : 0.06 : 0.015$ モル比であった。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に触媒-Kを2.5メートルの高さに充填し、温度を365℃に保った。ベンゼン濃度50g/NM<sup>3</sup>で120℃に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを空間速度3000Hr<sup>-1</sup>で触媒層に通じたところ、熱点の温度は520℃に達し、100%純度ベンゼンに対し、86重量%の収率で無水マレイン酸が得られたにすぎなかった。

#### 実施例6

実施例1による触媒(A、B積層充填)と実施例1の触媒においてウイスキーを添加せしめないで得た触媒LおよびM(活性物質の担持はそれぞれ15および12g/100cc担体)とを実施例1記載の積層形式ならびに反応条件下で長期酸化反応比較を行なった。結果を表1に示す。

触媒(A+B)は触媒層圧力損失の経時上昇は全く認められず、無水マレイン酸収率の変化も殆

とんど認められなかった。一方、触媒(L+M)のほうではウイスキー不使用ゆえに幾分担持率を低くせざるをえなかったにもかかわらず経時的な触媒層圧力損失の上昇が認められ、それとともに無水マレイン酸収率の低下が観測された。これはベンゼンの高負荷による活性物質の担体表面からのハク落劣化によるものである。また、初期の圧力損失値に差があるのは触媒を管に充填する際の活性物質のハク落度の差によるものである。

表 7

	触 媒 (A+B)		触 媒 (L+M)	
	無水マレイン酸収率 [重量%]	触媒層圧力損失 [mm水柱]	無水マレイン酸収率 [重量%]	触媒層圧力損失 [mm水柱]
初 期	98.5	3100	98.0	3350
1ヶ月後	98.7	3100	97.3	3430
2ヶ月後	98.4	3100	97.2	3540
3ヶ月後	98.5	3100	96.8	3610

#### 実施例 7～10

下記に示した以外は実施例 1 におけると同様に調製された触媒を用い、実施例 1 におけると同様に反応を行い、表 2 に示す結果を得た。

##### (実施例 7)

触媒 A において、硫酸セシウム 72.4g の代わりに、硝酸タリウム 106.6g 添加した(触媒-N)。

##### (実施例 8)

触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23g とし、かつ、硫酸セシウムの添加量を 54.3g とし、加えて、硫酸カルシウム 27.2g を添加した(触媒-O)。

##### (実施例 9)

触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23g とし、かつ、硫酸セシウムの代わりに硫酸カリウムを 17.4g 添加し、加えて硫酸マグネシウム 18.1g および硝酸ストロンチウム 6.3g を添加した(触媒-P)。

##### (実施例 10)

触媒 A において、硫酸セシウム 72.4g の代わりに硝酸カリウムを 60.7g 添加し、触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23g とし、かつ、硫酸セシウムの代わりに、硝酸ルビジウムを 14.8g 添加し、加えて、硝酸バリウムを 23.3g 添加した(触媒 Q および R)。



表 2

	前段触媒	活 性 物 質 の 組 成 比 (モ ル)	無水マレイン酸収率 (重量%) (対100%ベンゼン)
	後段触媒		
実施例7	N	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Te_2O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	97.5
	B	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.35 : 0.2$	
実施例8	A	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	99.1
	O	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O : CaO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.15 : 0.2$	
実施例9	A	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	98.5
	P	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : K_2O : MgO : SrO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.1 : 0.15 : 0.03$	
実施例10	Q	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.3$	99.0
	R	$V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Rb_2O : BaO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.05 : 0.1$	

第1頁の続き

⑦発 明 者 栗 本 郁 夫 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
 株式会社触媒研究所内  
 ⑦発 明 者 大 坂 重 美 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
 株式会社触媒研究所内  
 ⑦発 明 者 中 西 良 之 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
 株式会社触媒研究所内

